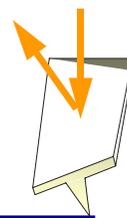


Статические и динамические поверхностные силы в коллоидных и полимерных системах



Ольга И. Виноградова

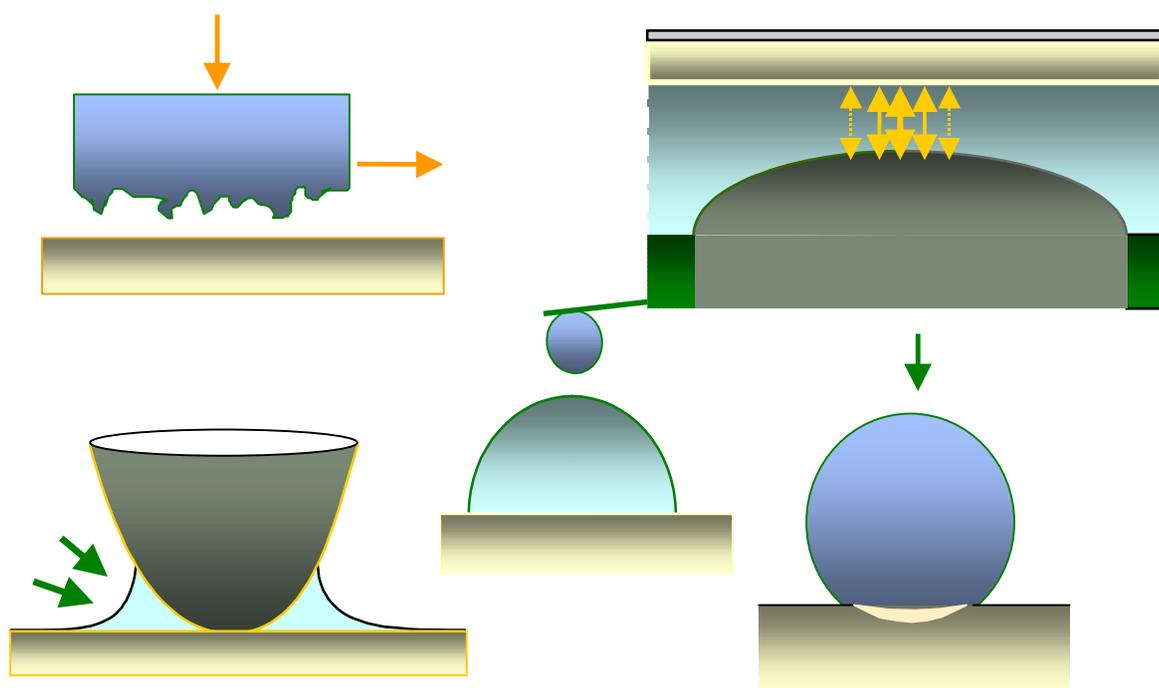
Институт физической химии, Российская Академия
Наук, Россия

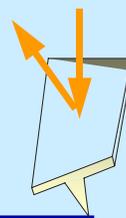
Max-Planck-Institute for Polymer Research, Germany

<http://www.mpip-mainz.mpg.de/~vinograd/>

Измерения и интерпретация (нано)взаимодействий
между поверхностями, в том числе

равновесные поверхностные силы,
гидродинамические взаимодействия,
пластическая и упругая деформация,
адгезия, граничная смазка и т.д.

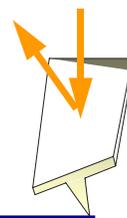




Часть 1

Введение

Теория ДЛФО

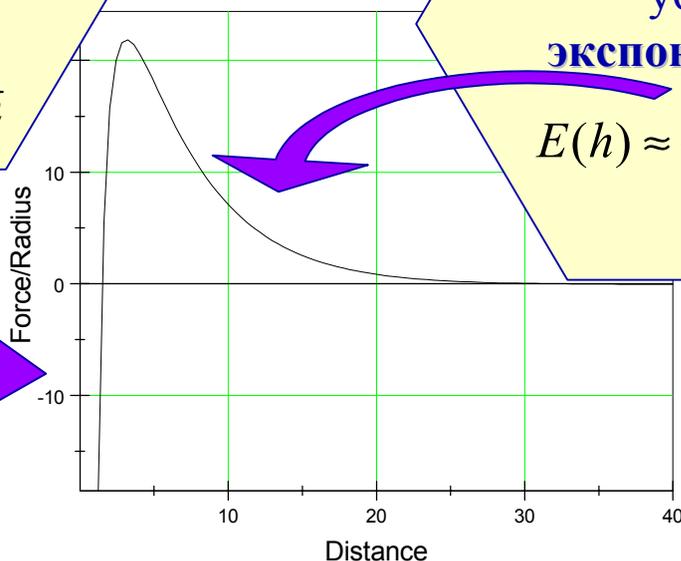


Дисперсионное притяжение убывает по степенному закону

$$E(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

Электростатическое отталкивание убывает экспоненциально

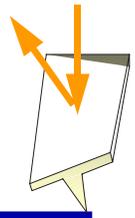
$$E(h) \approx \frac{2\sigma^2 \exp(-\kappa h)}{\kappa \epsilon \epsilon_0}$$



ДОПУЩЕНИЯ:

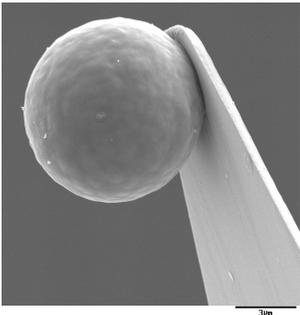
1. поверхности твёрдые и гладкие,
2. растворитель сохраняет объёмные свойства,
3. дисперсионная и электростатическая силы независимы и аддитивны,
4. граничными условиями являются постоянство заряда или потенциала,
5. электростатический потенциал рассчитывается с использованием нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана для точечных ионов, дискретность затигов учитывается только через условие постоянства заряда,
6. контактным углом пренебрегают

Сложные поверхности



Модифицированные и “новые” поверхности:

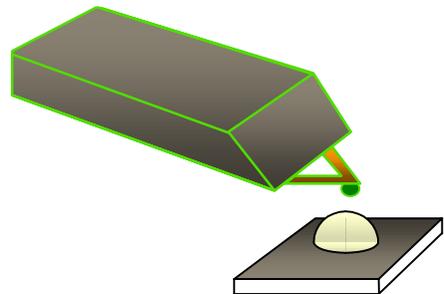
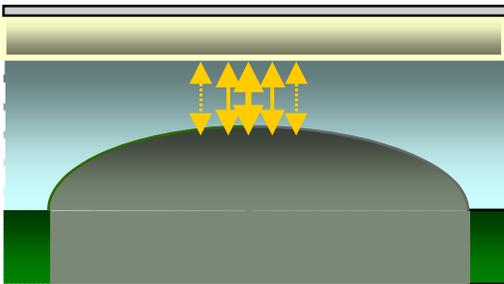
самоорганизованные слои,
сетки и щётки
полиэлектролитов,
латексные частицы.



Цель:

понять фундаментальные
взаимодействия в сложных
коллоидных и биологических системах

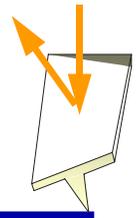
Сильнодеформируемые тела, пузыри и капли



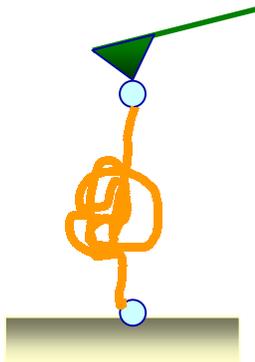
Приложения:

динамика смачивания,
устойчивость эмульсий и пен,
микротензиометрия,
взаимодействия с микрокапсулами и везикулами.

Сложные молекулы и растворы



Внутри- и межмолекулярные взаимодействия:



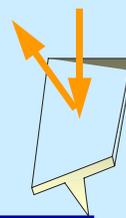
Белки, ДНК,
полиэлектролиты,
полиамфолиты

Первоочередная цель:

создание установок,
позволяющих проводить
такие измерения в высокой
точностью и
чувствительностью

Сложные жидкости:

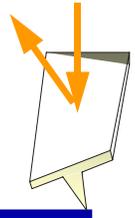
Вязкоупругие и
пластические
жидкости, смеси,
жидко-подобные и
стеклообразные
слои и т.д.



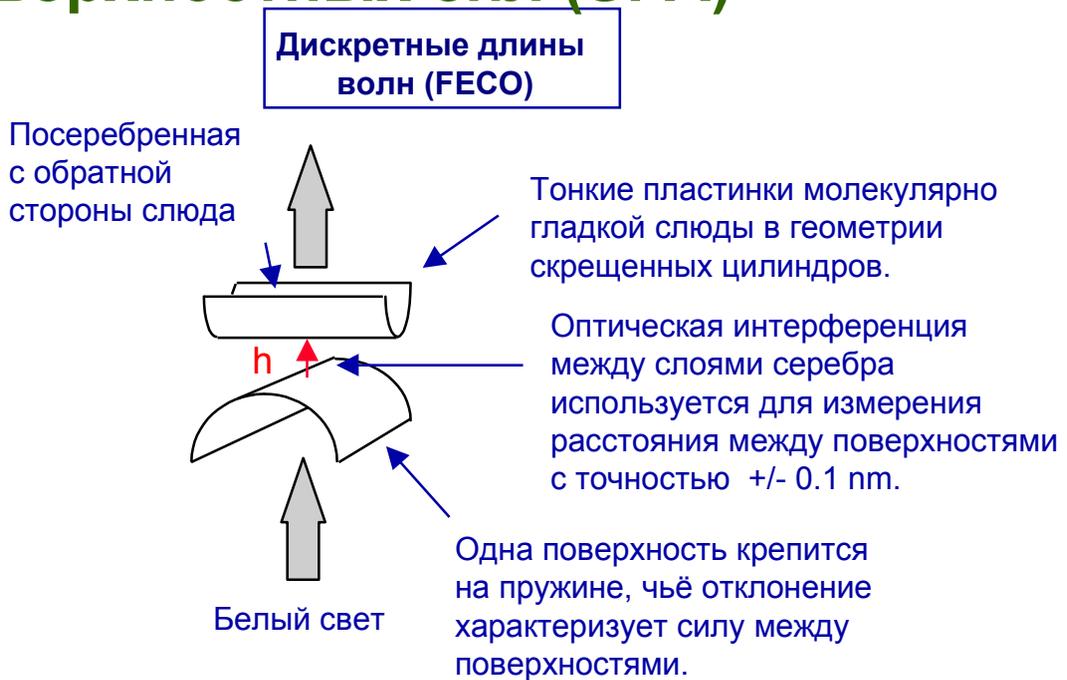
Часть 2

Экспериментальная техника

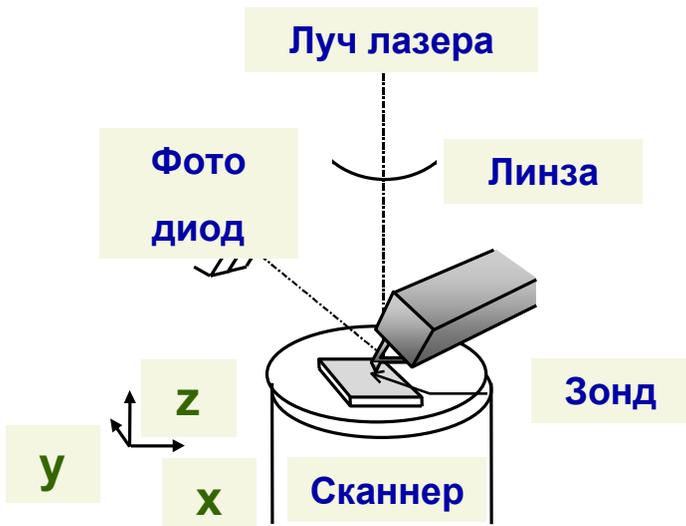
Коммерческие установки



Аппарат для измерения поверхностных сил (SFA)



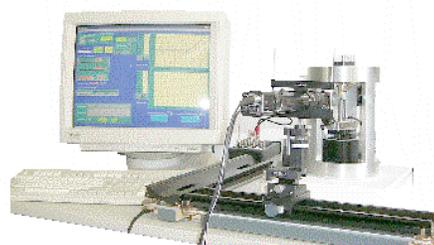
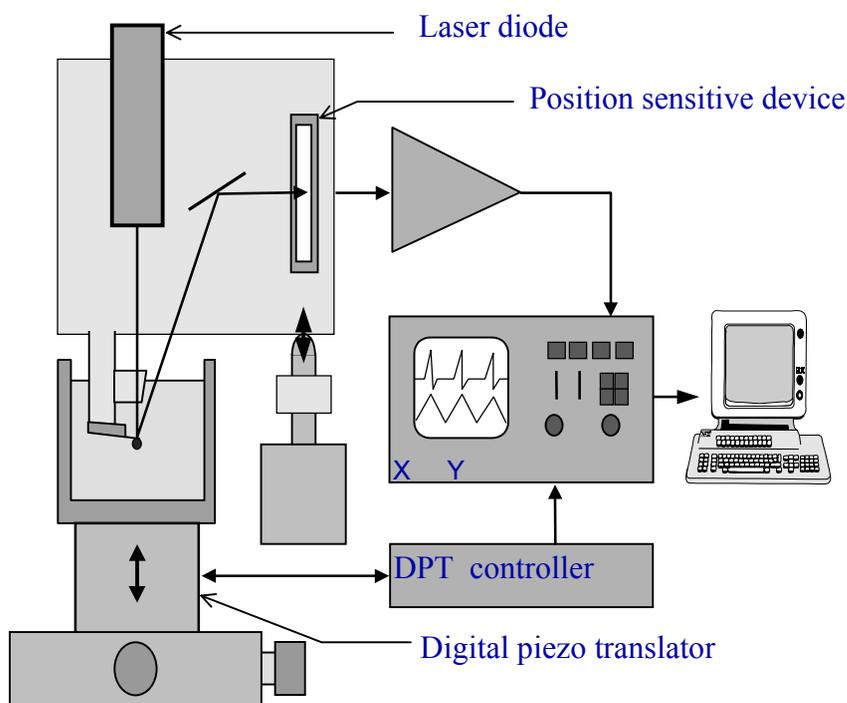
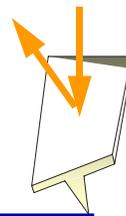
Атомно-силовой микроскоп (AFM)



Преимущества по сравнению с SFA:

- Эксперимент легче и быстрее
- Деформация мала

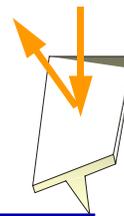
Прибор для измерения КОЛЛОИДНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ (PIA).



Новые черты и преимущества PIA по сравнению с AFM:

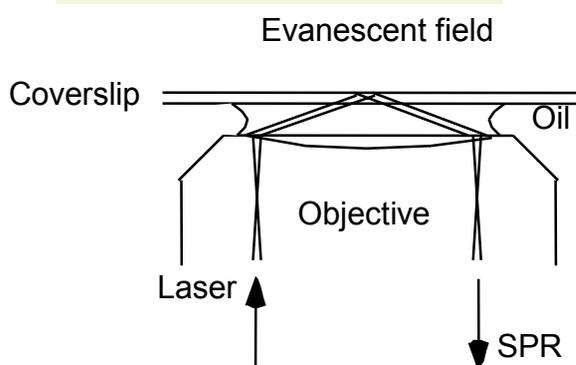
- Положение образца регулируется калиброванным пьезотранслятором, что устраняет проблемы гистерезиса и нелинейного отклика
- Амплитуда пьезотранслятора $15\ \mu\text{m}$ вместо $4\ \mu\text{m}$ в AFM.
- Шире диапазон исследуемых сил, благодаря использованию «a position sensitive device» вместо фотодиода
- Установка позволяет изучать единичные взаимодействия поверхностей.

Прибор для измерения молекулярных взаимодействий



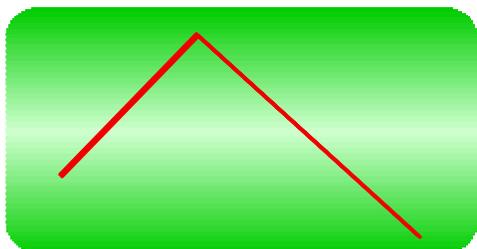
Комбинация измерений сил с оптическим сигналом

Поверхностные плазмоны?

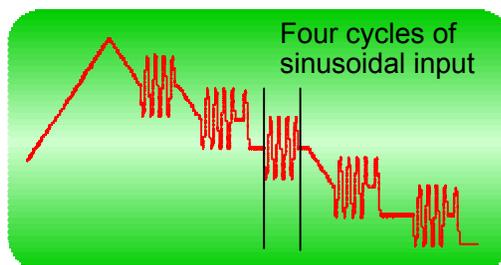


Флуоресцентная спектроскопия?

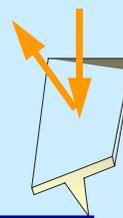
AFM для исследования нанореологии



Коммерческий AFM

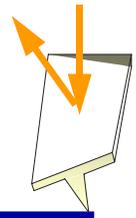


AFM для нанореологии

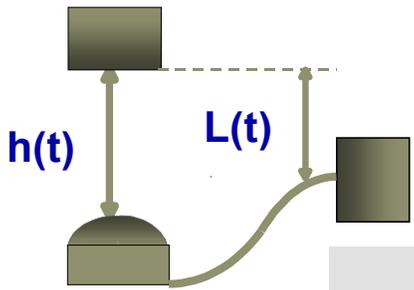


Часть 3 Принципы анализа

Движение “жестких” поверхностей



$$ma = \sum F_i \rightarrow F_h + F_s = F_k$$



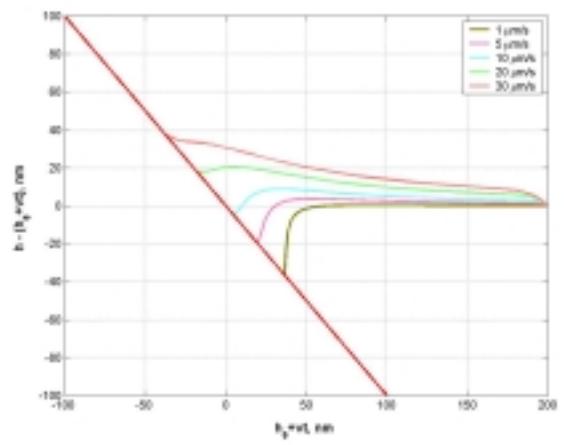
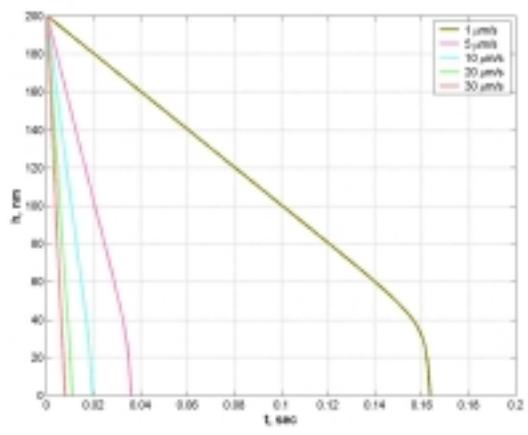
$$F_h = -\frac{6\pi R_h R_g \eta}{h} \cdot \frac{dh}{dt} \cdot f^*$$

$$F_k = K\Delta(t),$$

$$\Delta(t) = h(t) - L(t)$$

SFA

AFM

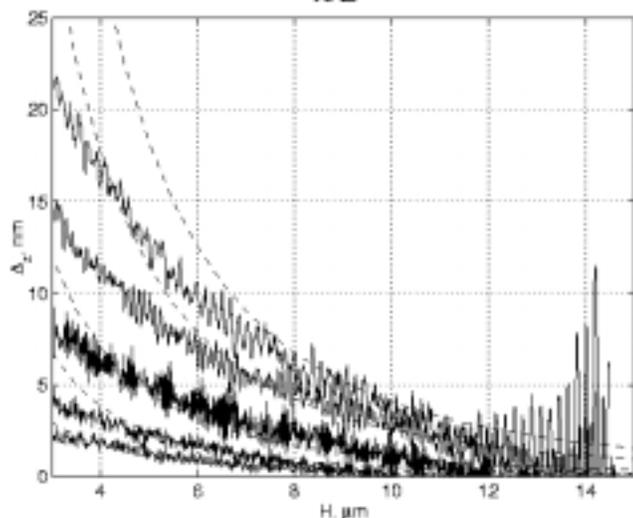
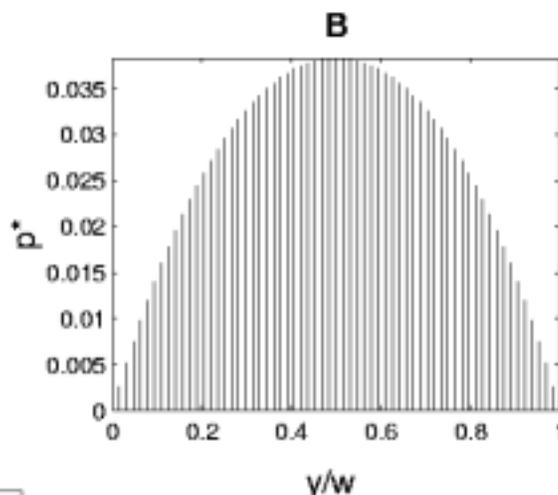
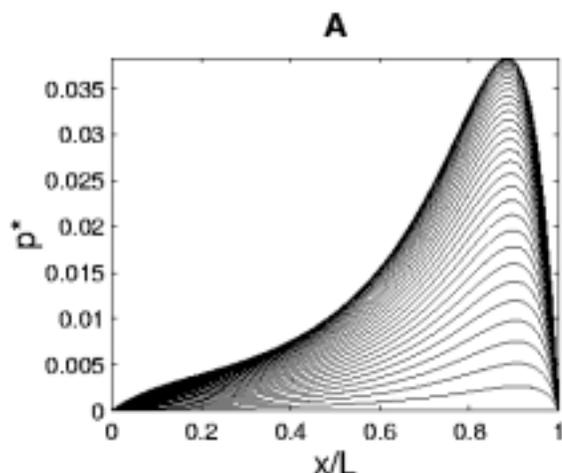
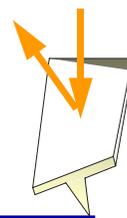


Расстояние-время

**Отклонение кантилевера-
позиция пьезо**

*O.I. Vinogradova and R.G. Horn, Langmuir, 2001, 17, 1604,
O.I. Vinogradova et al, Rev. Sci. Instrum., 2001, 72, 2330*

Гидродинамическое давление, действующее на кантилевер AFM



Давление

$$\nabla^2 \mathbf{D} = \nabla p = 12\eta \dot{\mathbf{D}}$$

$$D(x,t) = H + \alpha(L-x) + \Delta_z$$

Вращающий момент

$$M(x) = \int_0^w \int_0^L p(x',y)(x'-x) dy dx'$$

Форма

$$\frac{\partial^2 \Delta_z}{\partial x^2} = \frac{3M(x)}{KL^3}$$

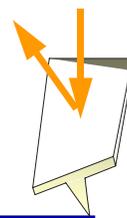
Основной результат:
 минимизация гидродинамического вклада возможна только для малых скоростей и больших частиц:

$$\Delta_z(L) = -\frac{3\nu\mu L}{8k} \left(\frac{w}{h+2R} \right)^3 \times \frac{4\gamma}{3} \left[1 - \frac{3\gamma}{2} + 3\gamma^2 - 3\gamma^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right]$$

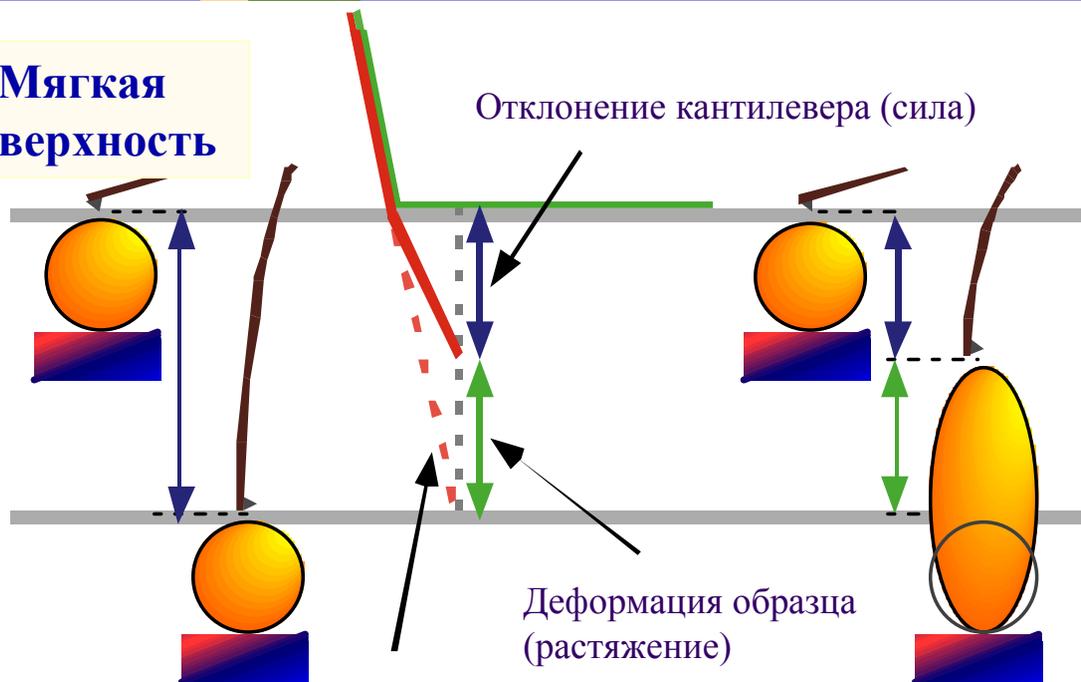
$$\gamma = \frac{h+2R}{\alpha L}$$

O.I. Vinogradova et al, Rev. Sci. Instrum., 2001, 72, 2330

Движение “мягких” поверхностей.

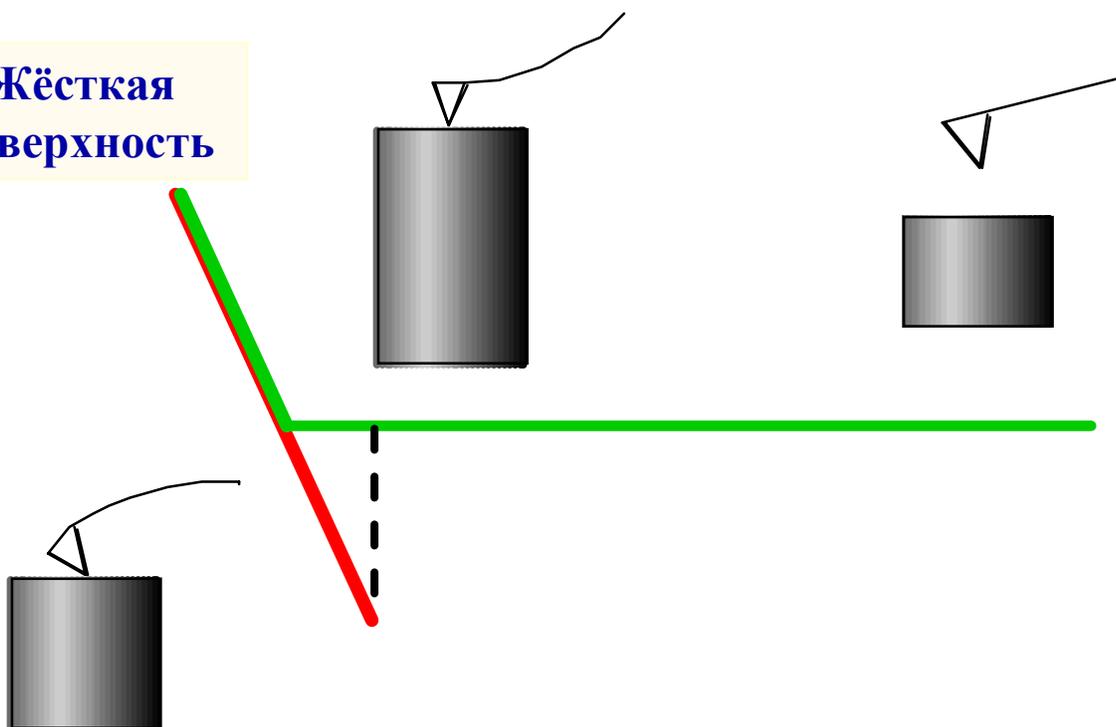


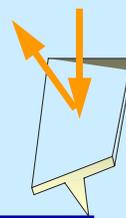
**Мягкая
поверхность**



Положение образца в случае
жёсткого материала

**Жёсткая
поверхность**



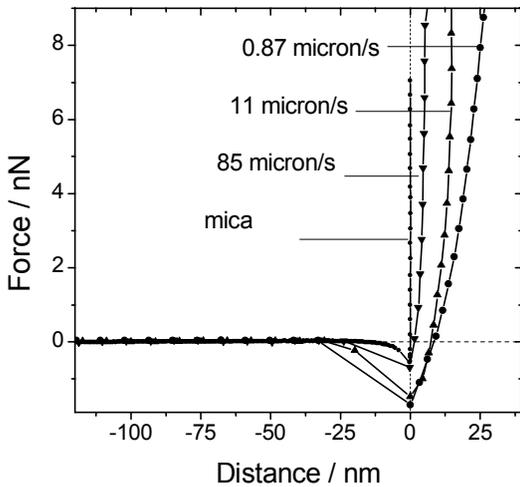
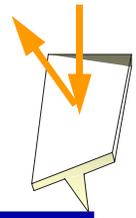


Часть 4

Результаты.

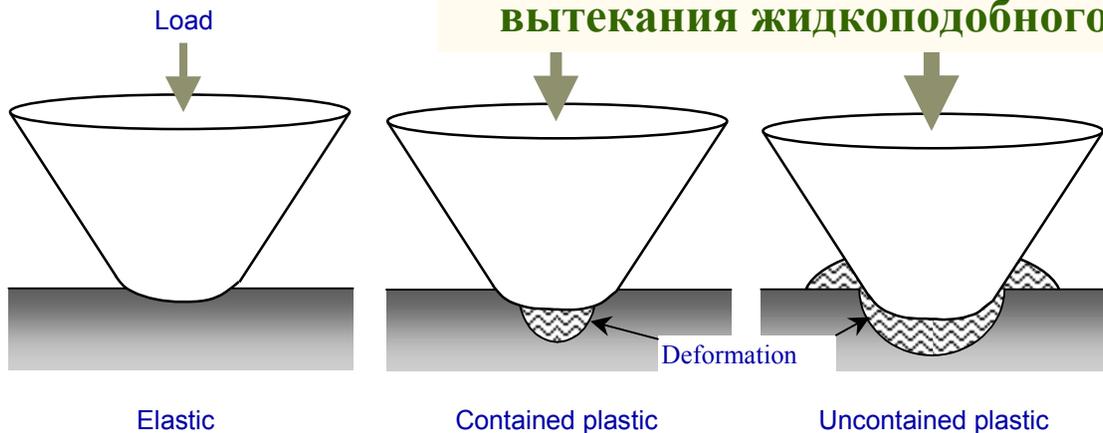
1. AFM эксперимент

Пластическая деформация в АФМ. Лёд.



Наша цель:

1. Предложить модель пластической деформации льда (**медленное плавление**) для объяснения временной зависимости линии контакта
2. Сравнить её с гидродинамической моделью (**быстрое плавление**) для вытекания жидкоподобного слоя

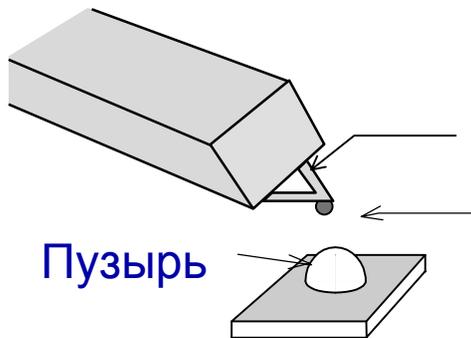
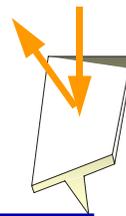


$$\frac{2\pi R}{a} \cdot D \cdot \frac{dD}{dt} + (K + 6\pi RY) \cdot D - K v_0 \cdot t - F = 0$$

a - параметр, определяющий скорость плавления и погружения,
 D - погружение,
 Y - предел текучести

H.J. Butt et al, J. Chem. Phys., 2000, 113, 1194

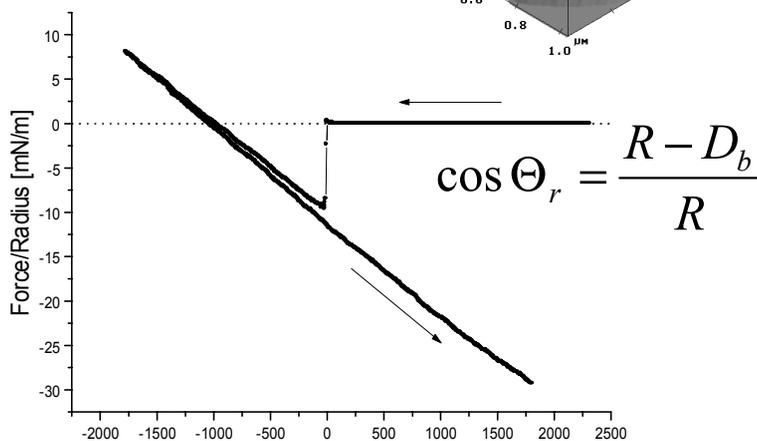
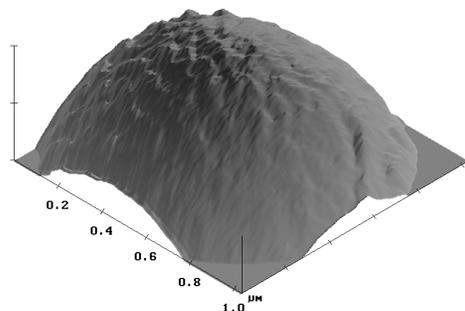
Смачиваемость микрочастиц. Линейное натяжение.



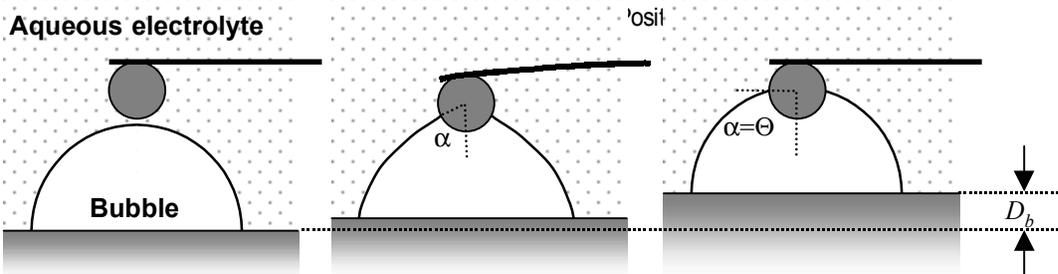
AFM
кантилевер

Частица

Пузырь



G.E. Yakubov et al. , J. Adhesion Sci. Tech., 2000, 14, 1783;
Г.Э.Якубов и др., Коллоидный журнал, 2001, в печати

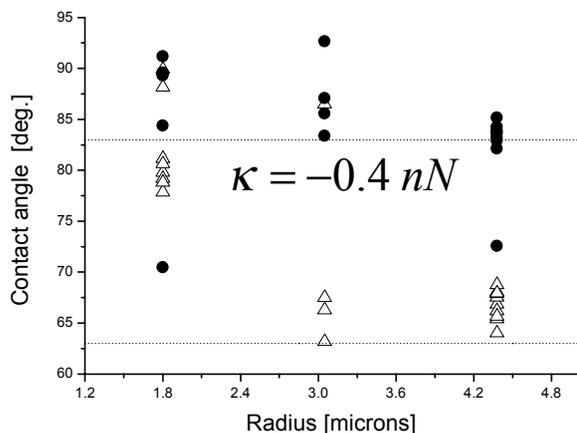


1. Линейное натяжение зависит от радиуса шероховатостей
 $\kappa = \kappa(r_1, r_2)$

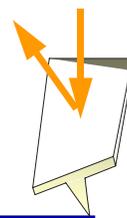
2. Величина краевого угла зависит от разницы в величине линейного натяжения выпуклых и вогнутых участков.

$$\cos \vartheta = \cos \vartheta^0 + \frac{\cos \alpha}{\gamma} \left(\frac{\kappa(r_1) - \kappa(r_2)}{r_1 + r_2} \right)$$

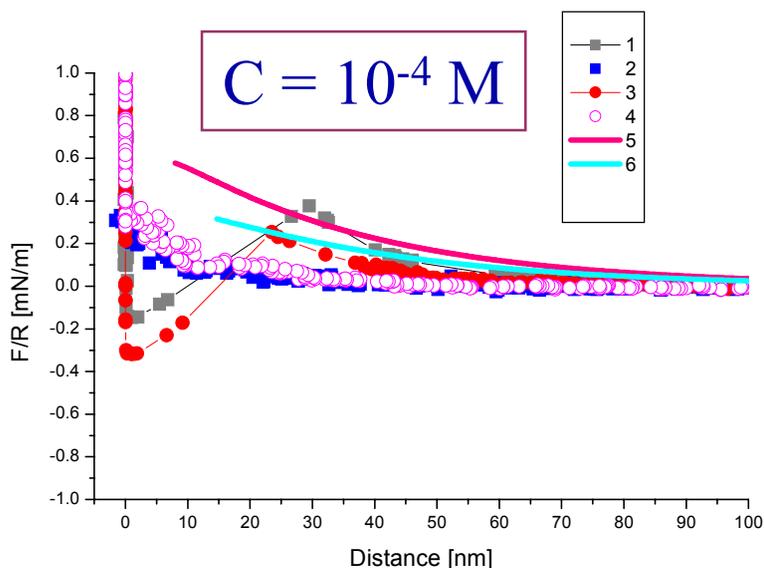
3. Линеаризованная изотерма расклинивающего давления для прекурсора



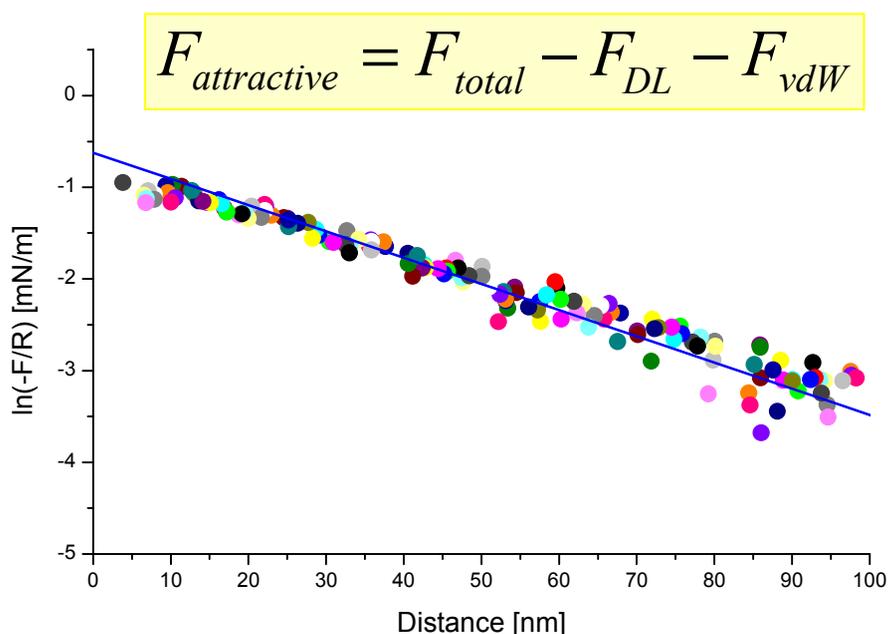
Дальнодействующее притяжение между гидрофобными поверхностями



Полистирольные латексные частицы (self-assembled thiol layers, silanated silica, etc)



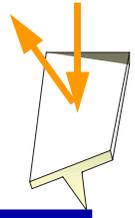
Силловые кривые, полученные для первого (1), второго (2), шестого (3), седьмого (4) взаимодействий. DLVO взаимодействие с постоянным потенциалом -70 vs -65 mV(5) and -60 vs -50 mV (6)



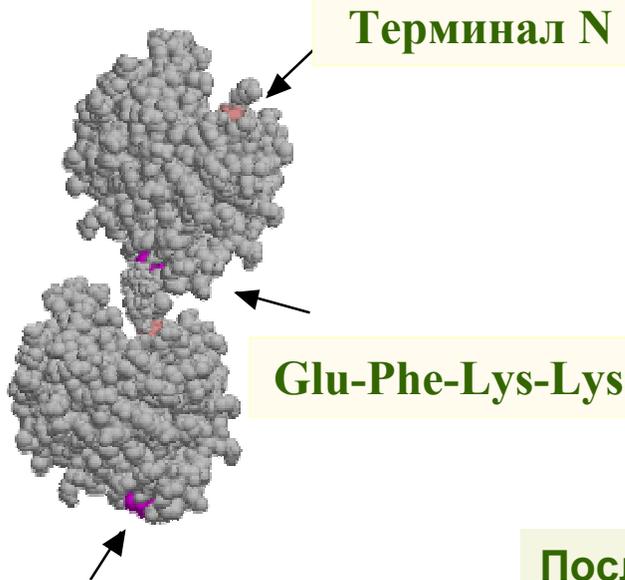
1. Притяжение второго типа - экспоненциальная функция
2. Корреляционная длина равна Дебаевской.

G.E. Yakubov et al., J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 3407;
O.I. Vinogradova et al., J. Chem. Phys., 2001, 114, 8124

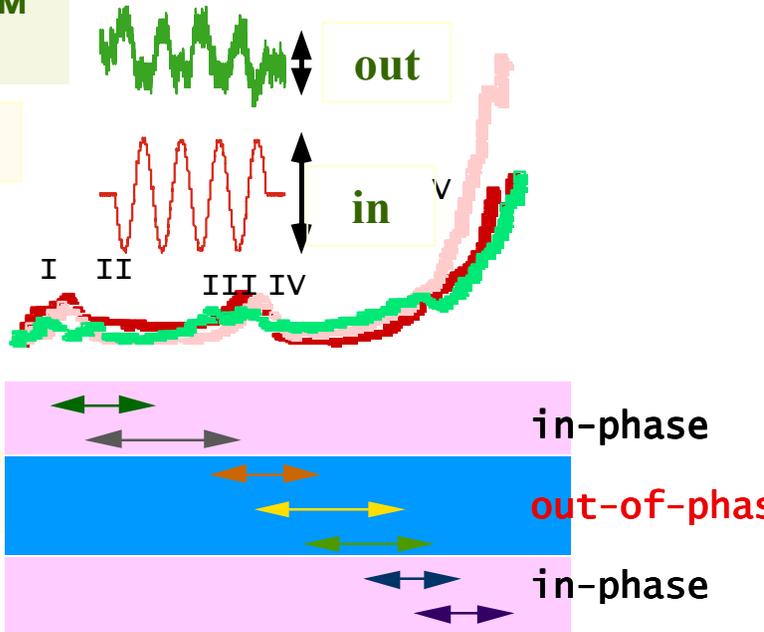
Нанореология единичной молекулы



Димеризованная молекула САВ, конструированная методом геной инженерии



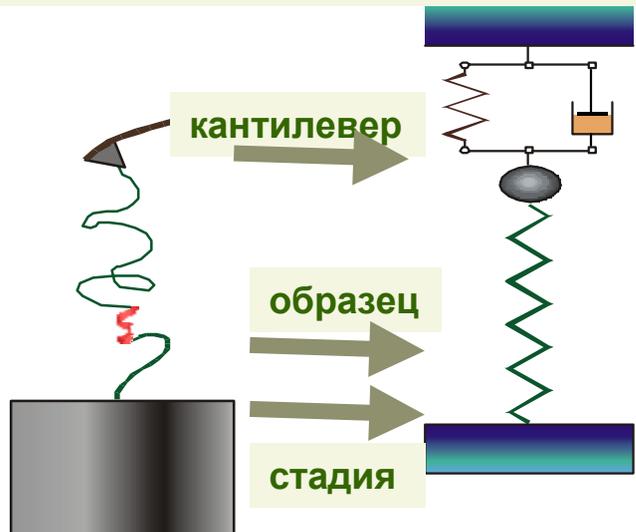
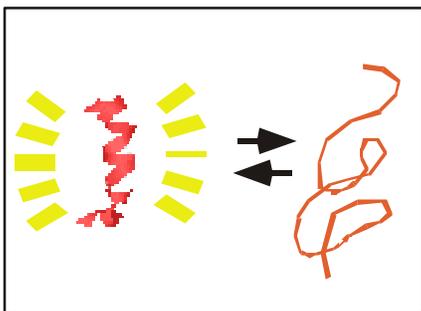
Кривая сила -растяжение

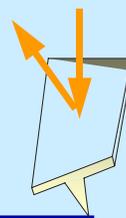


Последовательное разворачивание

Моделирование локального сворачивания

K. Mitsui et al., Biochem. Biophys. Res. Com., 2000, 272, 55



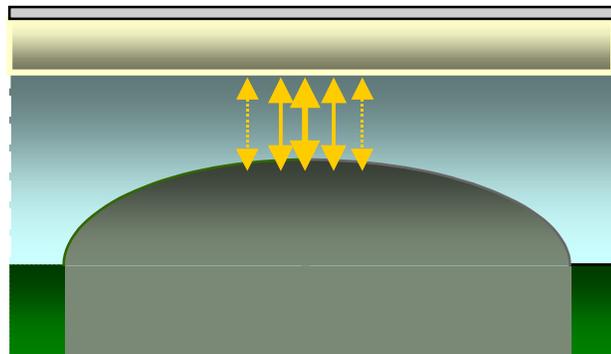
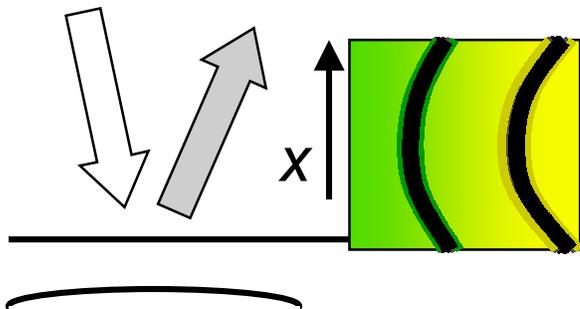
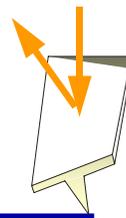


Часть 4

Результаты.

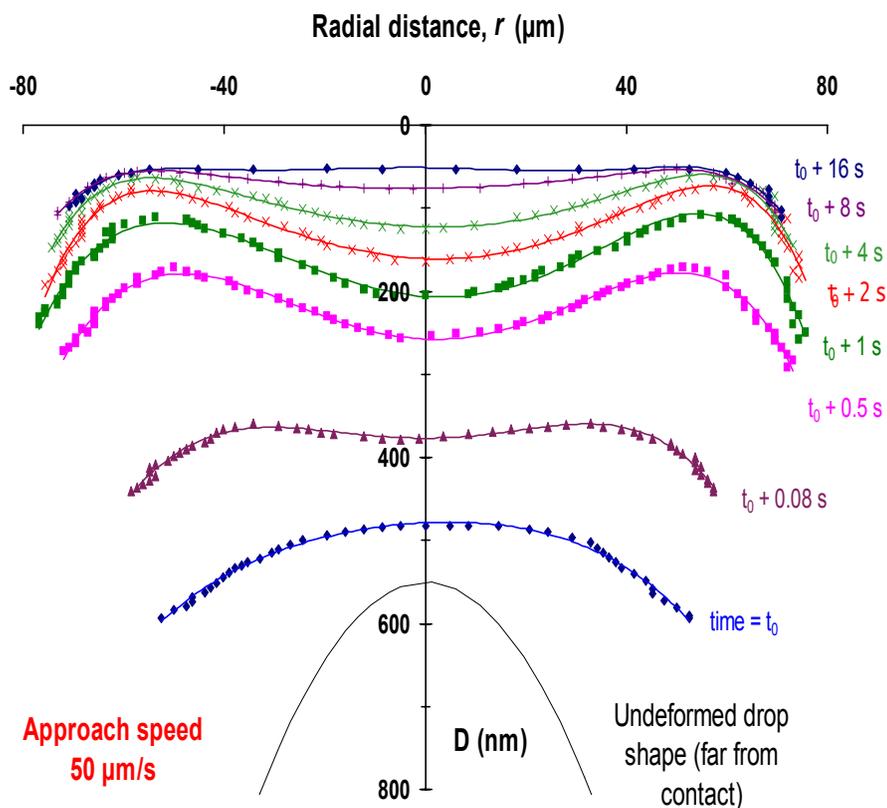
2. SFA эксперимент

Эволюция формы капли при быстром сближении

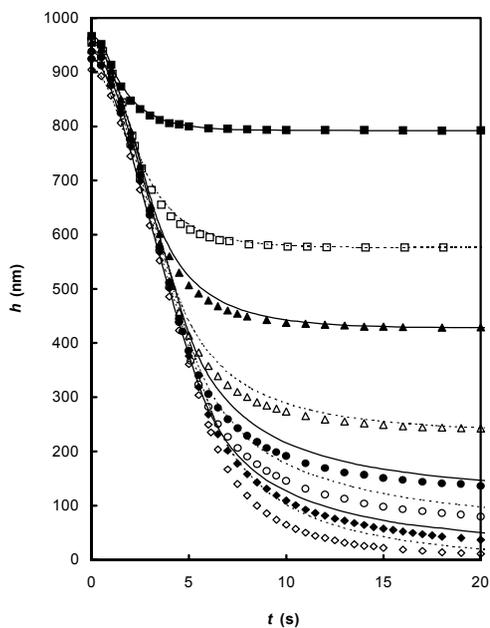
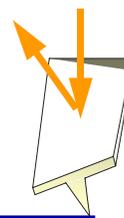


Изменение толщины вдоль плёнки вызывает изменение длины волны вдоль каждой полосы постоянного порядка m

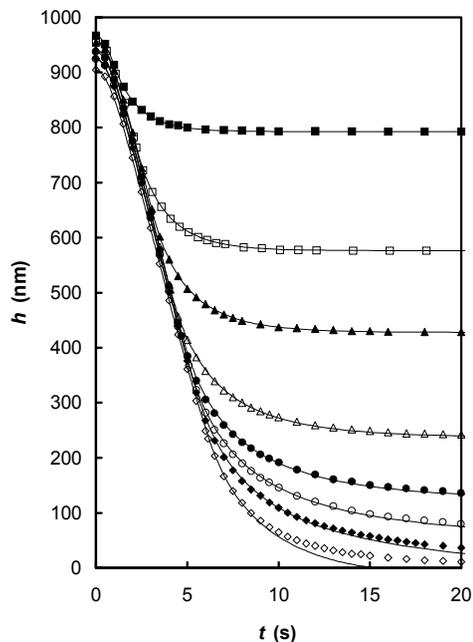
*J.N.Connor, PhD
thesis, University of
South Australia, 2001*



Скольжение раствора неадсорбируемого полимера

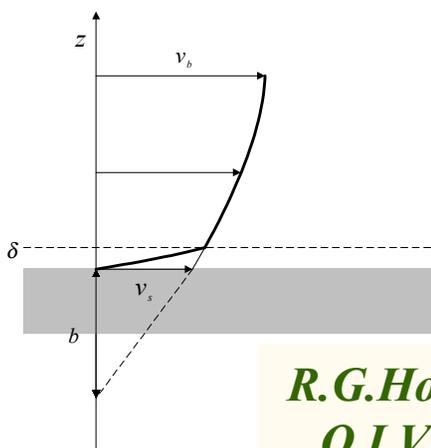
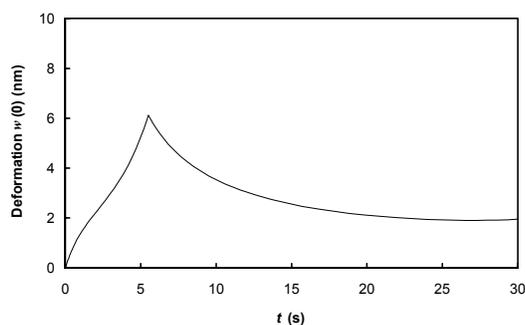


No-slip



Slip

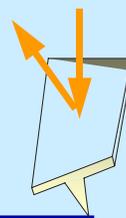
Жидкость Богера:
Полиизобутилен 0.1%
поли (1-бутен) 92.5%
керосин 7.4%



$$b = \delta \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} - 1 \right)$$

δ is the thickness of layer with altered viscosity
 μ_b is the bulk viscosity
 μ_s is the surface viscosity

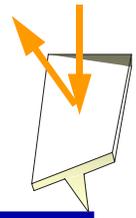
R.G.Horn et al, J. Chem. Phys., 2000, 112, 6424;
O.I.Vinogradova and F.Feuillebois, J. Colloid Interface Sci., 2000, 221, 1



Часть 4

**Экспериментальные
результаты.
3. ???**

Гидрофобное притяжение или гидрофобное проскальзывание?

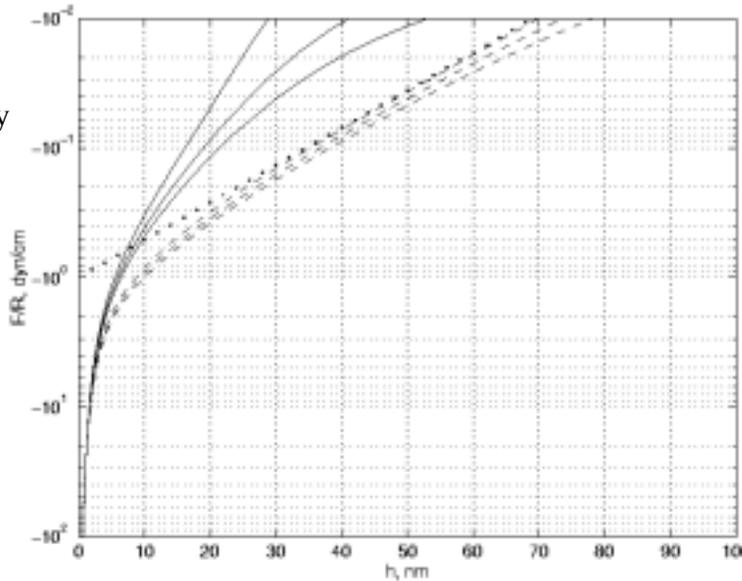
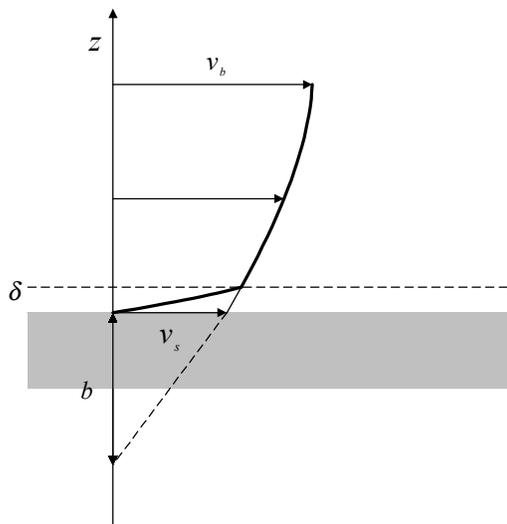


$$b = \delta \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} - 1 \right)$$

δ is the thickness of layer with altered viscosity

μ_b is the bulk viscosity

μ_s is the surface viscosity



Кажущееся притяжение,
ожидаемое при
действии

экспоненциальной
силы притяжения

b=10 нм

$$v_s = b \frac{\partial v_b}{\partial z},$$

$$b \rightarrow 0 : v_s \rightarrow 0$$

$$b \rightarrow \infty : \frac{\partial v_b}{\partial z} \rightarrow 0$$

v_s is the slip velocity

b is the slip length

v_b is the liquid velocity in the bulk

*O.I. Vinogradova, Int. J. Mineral Proc., 1999, 56, 31;
Langmuir, 1995, 11, 2213*